# RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE AND INFORMATION PROCESSOR USING SAME

Patent number:

JP4159636

**Publication date:** 

1992-06-02

Inventor:

YANAGISAWA YOSHIHIRO; others: 04

Applicant:

CANON INC -

Classification:

- international:

G11B9/00

- european:

Application number:

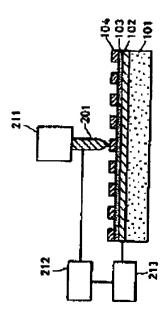
JP19900284367 19901024

Priority number(s):

# Abstract of JP4159636

PURPOSE:To improve the light resistance of the recording parts of a recording medium and, further, improve a record density by a method wherein information is recorded electrically on the recording medium and reproduced electrically from the recording medium by a probe electrode through minute isolated electrodes.

CONSTITUTION:A recording medium which is used in an information processor which detects a current applied to an element by a probe electrode 201 has one or a plurality of minute isolated electrodes 104 having a size not larger than 100nm on its recording layer 103. A voltage is applied to the recording layer 103 by the probe electrode 201 through the minute isolated electrode 104 to process information. Thus, by recording information electrically on the recording medium and reproducing information electrically from the recording medium by the probe electrode through the minute isolated electrode 104, the recording layer 103 can be made of material having a light resistance and, further, by forming extremely minute electrodes, a record density can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

# ®日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ◎ 公開特許公報(A) 平4-159636

30Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)6月2日

G 11 B 9/00

9075-5D

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

# **の発明の名称** 記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置

②特 頭 平2-284367

②出 願 平2(1990)10月24日

沢 芳 浩 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 ②発 明 柳 宏 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会补内 @発 明 者 松 Ħ 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 700発明 者 河出 一佐哲 **79**発 明 武 田 俊 彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 @発 明 老 健 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 江 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 勿出 願 キャノン株式会社 人 外1名 四代 理 人 弁理士 豊田 善雄

部 無

## 1. 発明の名称

記録媒体、その製造方法、及びそれを 用いた情報処理装置

## 2. 特許請求の範囲

- (1) プローブ電極により素子に流れる電流を検出する情報処理装置に使用する記録媒体であって対係を記録媒体の構成が、前記プローブ電極と対向配置した基板電極上に電気メモリー効果を有るな配録層とに導電性材料からる1個成いは複数個の微小孤立電極を設けた構成であり、係る微小孤立電極の大きさが、100nm以下であることを特徴とする記録媒体。
- (2) 微小孤立電極が、プローブ電極と基板電極間に電圧を印加することによって予め電子供与性を与えられた記録層上の場所にCVD法を使用して選択的に形成されることを特徴とする請求項(1)記載の記録媒体の製造方法。
- (3) 請求項(1) 記載の記録媒体を有する情報処理

## 装置。

- (4) CVD法の使用において、電子供与性を有する面が、CVD法の原料ガスの分解温度以上でかつ、450℃以下に保たれることを特徴とする請求項(2) 記載の記録媒体製造方法。
- (5) C V D 法の使用において、原料ガスがアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項(2) 記載の記録媒体製造方法。
- (6) アルキルアルミニウムハイドライドがジメチルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項(5) 記載の記録媒体製造方法。
- (7) アルキルアルミニウムハイドライドがモノメ チルアルミニウムハイドライドであることを特徴 とする請求項(5) 記載の記録媒体製造方法。
- (8) 記録層を、LB法を用い、有機化合物の単分子膜、または該単分子膜を累積した累積膜で形成する事を特徴とする請求項(1) 記載の記録媒体。
- (9) 有機化合物が、分子中にπ電子単位を持つ群と、σ電子単位を持つ群とを有することを特徴と

する請求項(8)記載の記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はプローブ電極によって情報処理を行法によって情報処理を行る記録を開いた情報処理装置に関し、基板電極上に、関リーが展示を開いた電子の記録を表現の記録を表現の記録を表現の表別である。

## [従来の技術]

近年、メモリー素子の用途はコンピュータ及び その関連機器、ビデオディスク、ディジタルオー ディオディスク等のエレクトロニクス産業の中核 をなすものであり、その開発も活発に進んでい る。メモリー素子に要求される性能は一般的には

- (1) メモリー容量が大きい
- (2) 記録・再生の応答速度が速い
- (3) 安定性に優れている
- (4) エラーレートが小さい

常と同じ記録パワーで書き込み再生を行うとエラーレートが大きくなってしまうという問題点があった。即ち、光を用いて記録・再生をする様な光メモリーの場合、その特性上、どうしても耐光性つまり安定性が悪い、或いは、エラーレートが悪くなるという問題点があった。

さらに、光メモリーの場合、光を用いて記録・ 再生を行うために、原理的に 1 b i t の大きさが 1 μ m 程度の記録密度が限界であった。

# [課題を解決するための手段及び作用]

- (5) 消費電力が少ない
- (6) 生産性が高く、価格が安い

## 等が挙げられる。

従来までは磁性体や半導体を素材とした磁気メモリー、半導体メモリーが主流であったが、近年レーザー技術の進展に伴い、有機色素、フォトポリマーなどの有機薄膜を用いた安価で高密度な光メモリー素子などが登場してきた。

# [発明が解決しようとする課題]

極と基板電極間に電圧を印加することによって予め電子供与性を与えられた記録層上の場所に微小孤立電極をCVD法を使用して選択的に形成することを特徴とする記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置を提供するものであ

本発明で用いる記録層103は、記録層103

に垂直な方向にプローブ電極 2 0 1 から直接電流を流すか、或いは、微小孤立電極 1 0 4 を通して電流を流すことによりそれぞれ従来公知の非線形電流電圧特性を発現することができる。

本発明における記録層103の形成に関しては、具体的には蒸着法やクラスターイオンビーム

法等の適用も可能であるが、制御性、容易性そして再現性から公知の従来技術の中ではLB法が極めて好適である。

このLB法によれば、1分子中に疎水性部位と 親水性部位とを有する有機化合物の単分子膜また はその累積膜を基板上に容易に形成することがで き、分子オーダーの厚みを有し、かつ大面積にわ たって均一、均質な有機超薄膜を安定に供給する ことができる。

一般に有機材料の殆どは絶縁性もしくは半絶縁性を示すが、本発明に好適な耐熱性及び耐光性に優れた有機材料は次の高分子である。

例えばポリアミック酸、ポリアミック酸塩、ポリアミック酸エステルを環化して得られるポリイミドであり、一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量 2 万~3 0 0 万のものを環化しイミド化したものである。

(以下余白)

式中R,は少くとも6ケの炭素を含有する4価の基であり、具体例としては例えば

などが挙げられる。

またR。は少くとも2ケの炭素を含有する2価の基であり具体例として例えば

$$CH_{*} \longrightarrow CH_{*} \longrightarrow n = 2 \sim 6 ,$$

$$CH_{*} \longrightarrow CH_{*} \longrightarrow CH_{*$$

などが挙げられる。

また R 。 は少くとも 6 ケの炭素を有する 1 価の基であるか、あるいは少くとも 6 ケの炭素を有する 4 級アンモニウム塩であり、一般式 (2) で示された構造のものである。

記録層103のメモリースののというのというでは、 ないののでは、 ののののでは、 のののでは、 ののでは、 のので

また、本発明に係る記録媒体の基板 1 0 1 の材料としては、金属、ガラス、セラミックス材料等、耐熱性、耐溶剤性に優れていれば、いずれの材料でもよい。

上記の如き基板は任意の形状でよく、平板状であるのが好ましいが、平板に何ら限定されない。 すなわち前記成膜法(LB法)においては、 基板の表面がいかなる形状であってもその形状通りに 膜を形成し得る利点を有するからである。

本発明で用いる記録媒体の微小孤立電極104

の材料は、高い準電性を有するものであればよく、例えば Au、Pt、Ag、Pd、Ae、In、Sn、Pb、Wなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらには ITO等の導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への応用が考えられる。かかる材料を用いた微小孤立電極104の形成は局所的に金属の堆積が可能なCVD法で行なわれる。

CVD法によって微小孤立電極104を形成する際記録層103の電子供与性を有するの別科ガスの分解温度以上450℃は保力に保力のであれば特に限定されないが、でいまったのでは、特にジメチルアルミニウムハイドライドが好適である。

また、かかる微小孤立電極104の電極形状に ついても、角型、丸型などが考えられるが、これ に限定することなくプローブ電極201による、

属やITOなどの酸化物導電体を用いることが望ましい。

また、プローブ電極201の材料は、導電性を に電圧を印加することができれば何のは を選出してでである。アローブ電極201の大きでは は、一ブ電極201を作製していいの大きでは が少けられる。プローブでは合わせ、 は、一ブ電極201を作製していいのは ではながある。本発端形はできるが ではないませる必要がある。本発端形はなが ではないませるがある。ない、 がはないではない。 ではないのではない。

以上述べてきた材料及び成膜方法を用いて第4 図に示したMIM構造の素子を作製したとき、第 5 図と第6 図に示すような電流電圧特性を示すメ モリースイッチング素子が得られ、2 つの状態 (ON状態とOFF状態)がそれぞれメモリ性を 有することがすでに見い出されている。

第2図は本発明の記録媒体に情報処理を行うた

めの装置の略図である。第2図中、201は記録は体に電圧を印加するためのプローが観極立立るためのプローで観極立立るためのプローで観極立立るためのプローで観極に電圧を印加なる。211はないの位をであり、これにはのでであり、では、212ははの理を行える。また、212はパルス電源212により記録媒体に電圧を印かはは、ス環212により記録媒体に電圧を印かる。また、80日はは、ス環212により記録媒体に電圧を印かはは、ス環を行ったり、信号読み取り器により記録媒体に流を検知して再生を行っている。

以上述べたように本発明の主な特徴は、①記録媒体にプローブ電極から微小孤立電極を通して電気的に記録及び再生を行う方式を取るため配別といるに記録といることができ、なおかれて保護部位が微小孤立電極にとれた記録媒体を提供いるため耐光性・安定性に優れた記録媒体を提供すること、及び、②従来の光メモリーでは得られ

ない極めて微小な孤立電極形成のために、プロープ電極を用いて直接記録層に記録した部分が極めて小面積であることと係る記録点が電子供与性を有することに着目し、さらにCVD法を用いれば、係る微小な記録点にのみ金属の堆積が可能になることを利用し、記録媒体を提供すること、である。

## [ 実施例]

以下、本発明を実施例に従って説明する。

第1図に示した順序で記録媒体を作製した。 先ず、光学研磨したガラス基板(基板101)を中性洗剤およびトリクレンを用いて洗浄した後、下引き層としてCェを真空蒸着(抵抗加熱)法により厚さ50A堆積させ、更にAuを同法により400A蒸着し、基板電極102を形成した。

次に、LB法を用いてポリイミド単分子膜の4層累積膜を形成し、記録層103とした。

以下ポリイミド単分子累積膜の作製方法の詳細

# を記す。

(3) 式に示すポリアミック酸をN、Nージメチルアセトアミド溶媒に溶解させた(単量体換算濃度 1 × 1 0 - \* M)後、別途調製したN、Nージメチルオクタデシルアミンの同溶媒による1 × 1 0 - \* M 溶液を1:2 ( V / V ) に混合して(4) 式に示すポリアミック酸オクタデシルアミン塩溶液を調製した。

かかる溶液を水温20℃の純水から成る水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。溶壊除去後、表面圧を25mN/mにまで高めた。表面圧を一定に保ちながら、上述基板電極102付き基板101を水面を横切る方向に速度5mm/minで静かに引き上げて2層のY型単分子累積膜を作製した。かかる操作を繰り返し、4層のポリアミック酸オクタデシルアミン塩の単分子累積膜を形成した。

次に、かかる基板を300℃で10分間の熱処理を行い、ポリアミック酸オクタデシルアミン塩

をイミド化し(式 (5))、ポリイミド単分子累 積膜を得た。

(以下余白)

102との距離(2)を調整した。その後、 XYZ方向移動制御機構211を制御してプロー ブ電極201と記録層103表面までの距離を換 えていくと、第3図(a)に示すような電流特性 が得られた。なお、プローブ電流及び、プローブ 電圧を変化させることでブローブ電極201と記 鎌層103表面との距離 Z を調整することがで きるが、距離2を適当な値で一定に保持するた めには、プローブ電流 I , が 1 0 - A ≥ I , ≥ 10<sup>-1</sup> A、好適には10<sup>-8</sup>A≥I<sub>P</sub>≥10<sup>-1</sup>° Aになるようにプローブ電圧を調整する必要があ る。ここではプローブ電圧を0.5∨とし、ブ ローブ電流 I, を10<sup>-</sup>A (第3図(a)のb 領域に相当する。)に設定して、プローブ電極 201と記録層103表面との距離を制御した。 次にこの距離2を一定に保ちながら、プローブ電 極201を保持した。

次に、プローブ電極201を走査して10ヵm ピッチで情報の記録を行った。かかる情報の記録 は、第3図(b)と同様な波形を有するしきい値

前述した記録層103を持つ記録媒体を情報処理装置にセットした。次に、記録媒体の基板電極102に対してブローブ電極201に一1.0Vの電圧を印加し、記録層103に流れる電流をモニターしながらブローブ電極201と基板電極

最後に、係る基板上の電子供与性を付与された場所に以下の条件で、CVD法によりAを30nm堆積させて、微小孤立電極104を形成し、記録媒体とした。

反応室真空度:1×10-\*

原料ガス:ジメチルアルミニウムハイドライド キャリアガス: H :

全 圧 カ:1.5Torr

基 板 温 度:300℃

原料ガス分圧: 1. 5×10<sup>-4</sup>Torr

以上のような手順で作成した記録媒体に対して、第2図に示した情報処理装置を用いて、記録・再生・消去の実験を行った。

まず、第2図に示した情報処理装置のSTMと しての機能を利用して、記録媒体の微小孤立電極 104の確認を行ったところ10ヵmピッチで大

きさが3nmの微小孤立電極104が形成されて いることが確認された。次に基板電極102と 微小孤立電極104との間に電圧が印加できるよ うにプローブ電極201の位置をXYZ方向移動 制御機構211によって調整した。次にプローブ 電桶201から微小孤立電極104と基板電極 102との間に電気メモリー効果を生じるしきい 値電圧を越えていない電圧である1.5Vの読み 取り用電圧を印加して電流値を測定したところ、 0. 7mA程度の電流が流れ0N状態を示した。 次に、パルス電源212により、OFF状態を生 じるしきい値電圧Vth-orr以上の電圧であるピー ク電圧 5 Ν、パルス幅 1 μ s e c の三角波パルス 電圧を印加した後、再び1、5Vの電圧を電極間 に印加して電流を測定したところサブµAオー ダーの電流が流れ、OFF状態となったことを示

次に、OFF状態からON状態へ変化するしきい値電圧Vth-ox 以上の波高値を持つ三角波パルス電圧を印加した後、再び1.5Vを印加したと

ころ、この時の電流値は 0 . 7 m A 程度で 0 N 状態に戻ることが確認された。

また、ON状態及びOFF状態の両状態とも、 少なくとも3ケ月もの長期保存が可能であった。

次に、プローブ電極201の位置をXY2方向機動制御機構211によって、上記とは別の多数個の機小孤立電極104に移動して、先ほどとの機の記録・再生・消去の実験を行ったところのとの機の記録は本が、これにおいても、記録は本の記録は本が、有効であることが確認された。・すなわち、本発明の記録は本製造方法によれば、101七を約10ヵm角の大き提供できることが分かった。

## 実施例2

実施例1における、A Q の堆積において、キャリアガスにArを用いて堆積を行った以外は、実施例1と同様の手順で作成した記録媒体について、記録・再生・消去の実験を行ったところ実施

例1と同様の良好な結果が得られた。

#### 実施例3

実施例1に示したA ℓ の堆積において、原料ガスとして、モノメチルアルミニウムハイドライドを用い、全圧力を1.5 T o r r 、原料ガス分圧を5 × 1 0 <sup>-4</sup> T o r r と設定して堆積を行った以外は、実施例1と同様の手順で作成した記録は、について、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例1と同様の良好な結果が得られた。

# 実施例 4

実施例1に示したA & の堆積において、全圧力を 0 . 3 T o r r 、原料ガス分圧を 3 × 1 0 で T o r r と設定して A & の堆積を行った以外は、 実施例1 と同様の手順で作成した記録媒体について、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例1 と同様の良好な結果が得られた。

#### 実施例 5

実施例1に対して、プローブ電極を掃引する事により記録層上への電子供与性を付与する面積をO.1μm角に形成し、そのピッチをO.2μm

で形成した以外は実施例 1 と同様の素子を作成し、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

#### [発明の効果]

以上説明したように本発明によれば、下記の効果があげられる。

- (1) プローブ電極を用いた直接の記録層への電子供与性の付与が極めて3 n m の大きさで子供ったできることと、さらには、係る電子ポットを 間画することによって任意に選べることに若って任意に選べることによって任意に選べることによって任意に選べることによって任意に選べることに共って任意に選が可能に大きます。 性を利用した結果、極めて微小な孤立電極形成ができ、光記録に比べて記録密度が向上した。
- (2) 光記録に比べて、安定性、特に耐光性に優れる記録媒体を提供できた。
- 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の記録媒体の製造工程図である。

# 特開平4-159636 (8)

第2図は、STMを応用した情報処理装置の構成例である。

第3図(a)は、微小電極を形成する前の、基板電極とプローブ電極間に1Vの電圧をかけた場合のプローブ電極と記録層表面の距離に対する電流値である。

第3図(b)は、微小電極を形成する前の、 ON状態を発現させる電圧波形である。

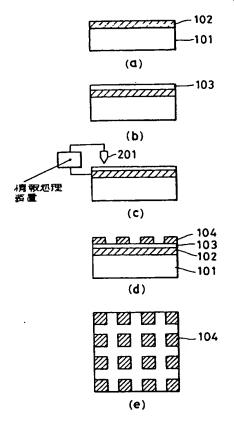
第4図は、MIM素子の構成略図で、第5図と 第6図は第4図の素子で得られる電気的特性を示 す特性図である。

101…基板、 102…基板電極、

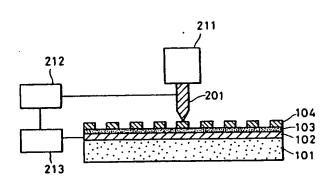
103…記錄層、 104…微小孤立電極、

201…プローブ電極

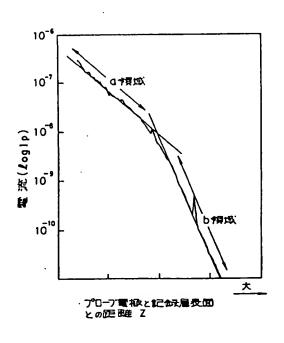
出願人 キャノン株式会社 代理人 豊 田 善 雄 ル 渡 辺 敬 介



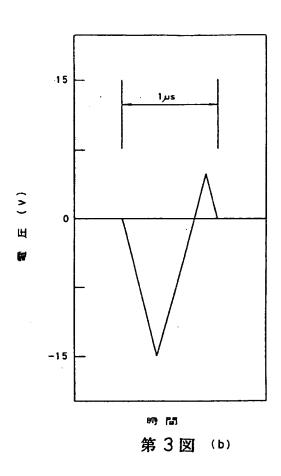
第1図

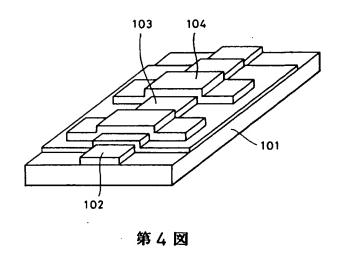


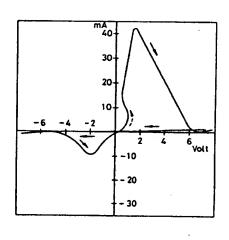
第2図



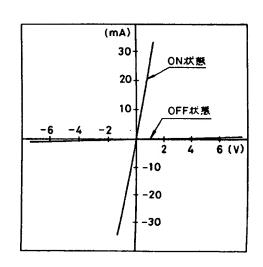
第3図 (a)











第6図